

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

Rec'd POT/PTO

11 Jul 2005
2.096.873

①① N° de publication :

(A utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)

②① N° d'enregistrement national :

(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

70.25438

①③
DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

②② Date de dépôt..... 7 juillet 1970, à 13 h 50 mn.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 9 du 3-3-1972.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.).. A 01 n 17/00.

⑦① Déposant : Société dite : ÉTABLISSEMENTS SERGENT - LABORATOIRES PROLAC,
résidant en France.

Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Massalski & Barnay, Ingénieurs-Conseils.

⑤④ Procédé de diffusion d'agents fongicides et bactéricides et produits permettant sa mise en
œuvre.

⑦② Invention de :

③③ ③② ③① Priorité conventionnelle :

La présente invention se rapporte à un procédé permettant de diffuser dans l'atmosphère des agents fongicides ou fongistatiques, bactéricides ou bactériostatiques, dont la structure chimique est particulièrement instable et qui, de ce fait, ne
5 peuvent supporter des températures élevées sans une destruction importante, particulièrement en milieu oxydant.

De telles difficultés se rencontrent souvent avec les procédés connus jusqu'ici pour réaliser des aérosols. Par exemple, les divers mélanges explosifs, associés à l'agent ou au mélange
10 d'agents antibiotiques à pulvériser dans l'atmosphère, réalisent au moment de leur déflagration une sorte de microbroyage de ces antibiotiques qui les amène à l'état de particules solides suffisamment fines pour se maintenir assez longtemps en suspension dans l'atmosphère à stériliser; mais ce microbroyage se fait avec
15 une absorption d'énergie considérable qui détruit simultanément une partie de l'agent à disperser, d'autant plus importante que la structure chimique de celui-ci est plus sensible à la chaleur ou à l'oxydation par l'air ou même par les composés oxydants libérés dans la déflagration.

On a essayé de remédier à cette difficulté en préconisant des mélanges thermogènes qui provoquent soit une sublimation de l'antiseptique soit son entraînement par les corps formés dans les réactions chimiques à l'origine du dégagement thermique. Par exemple dans le brevet français n° 1.020.388 du 26 Mai 1950,
25 la S.A. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey a décrit l'emploi des transformations exothermiques de la cyanamide et/ou de la dicyandiamide ou encore celui de la cyanamide et/ou de la dicyandiamide en mélange avec d'autres substances capables de fournir par leur décomposition thermique un appoint de chaleur, par exemple le nitrate
30 d'ammonium. Si cette solution constitue un progrès sur les procédés anciens, elle est cependant encore souvent insuffisante, en particulier pour la dispersion des molécules très sensibles comme le sont de nombreux fongicides, bactéricides et d'une façon
35 générale de nombreux composés doués d'une activité biologique intéressante.

Dans l'utilisation d'un mélange cyanamide et/ou dicyandiamide plus nitrate d'ammonium, la décomposition thermique de ce dernier conduit à la formation de protoxyde d'azote N_2O qui est
40 un oxydant énergétique et peut altérer les molécules à disperser;

il se forme également des polymères de la cyanamide et de ses produits de décomposition. Lorsque les produits à disperser sont eux-mêmes polymérisables (cas de l'acide sorbique par exemple) leur polymérisation ou copolymérisation avec les composés dérivés de la cyanamide peut être déclenchée par les réactions précédentes; d'où encore une perte préjudiciable et incontrôlée en principe actif.

L'altération des produits biologiquement actifs par ces procédés de dispersion peut avoir une incidence sur la légalité de leur emploi quand il s'agit de traiter des atmosphères par des aérosols en présence de matières pour lesquelles des législations limitatives ont prévu les composés biologiquement actifs qui peuvent être employés. En effet, par exemple pour les fongicides au contact des denrées alimentaires, ces législations n'autorisent que des produits purs et spécifient les critères de pureté.

Le procédé selon l'invention permet de remédier à ces difficultés. Il consiste à ajouter au mélange de la composition thermogène et des principes actifs une quantité calculée d'un agent, chimiquement et biologiquement inerte, qui, au cours des réactions qui entraînent la dispersion du principe actif, absorbe l'excédent nuisible de chaleur. Il résulte de cette addition que le principe actif peut être diffusé à une température suffisamment basse pour ne pas subir d'altérations, thermiques ou chimiques, et qu'on le retrouve dans l'atmosphère, puis dans les retombées sous une forme aussi pure qu'il avait été introduit dans le mélange initial.

Les exemples ci-dessous, qui n'ont aucun caractère limitatif, feront bien comprendre comment l'invention peut être mise en oeuvre.

30 EXEMPLE I

On mélange les poudres suivantes :

	- dicyandiamide	28 parties en poids		
	- nitrate d'ammonium	42	"	"
	- carbonate de magnésium	20	"	"
35	- acide sorbique	10	"	"
	TOTAL	100	"	"

Ce mélange peut être compacté en comprimés, en tablettes ou en pains de diverses formes et dimensions.

Porté par un moyen quelconque (par exemple sur une plaque chauffante ou sur une petite flamme conformément aux indica-

tions du brevet français n° 1.020.388 précité pour le mélange fumigène dicyandiamide plus nitrate d'ammonium), à la température juste suffisante pour amorcer les réactions thermogènes correspondantes, ce mélange continue à émettre des fumées blanches
 5 abondantes entraînant sans décomposition l'acide sorbique, agent antifongique.

Cela a été vérifié dans les conditions suivantes :

Les fumées ont été produites dans une salle close d'environ 100 m³ (8 m x 5 m x 2,50 m) à partir d'un pain de 100 g
 10 ayant la composition précédente et renfermant donc 10 g d'acide sorbique pur.

A des moments variables, 1 h, 6 h et 12 h, après la mise en fumées, on a pompé 250 l à 300 l d'air chargé de fumées qui barbotaient dès la sortie de la chambre et avant la pompe
 15 dans des flacons laveurs renfermant de la soude diluée qui fixe les produits acides, dont l'acide sorbique.

L'analyse, en particulier par chromatographie spectrophotométrique dans l'ultra-violet et dans l'infrarouge, montre que l'acide sorbique est présent dans cette solution, donc dans
 20 l'atmosphère traitée, sous forme pure, sans traces de produits d'oxydation, d'hydroxylation, de polymérisation ou de décomposition. Le taux de récupération, par rapport à l'acide sorbique mis en jeu, est de 97 à 100% pour les expériences à 1 heure et à 6 heures et encore de 85 à 88% pour l'expérience à 12 heures, ce
 25 qui traduit une retombée d'environ 12 à 15% en 12 heures.

Parallèlement, on a effectué la même expérience, mais à partir de la formule associant seulement le mélange fumigène connu et l'acide sorbique

30	- dicyandiamide	28 parties en poids			
	- nitrate d'ammonium	42	"	"	"
	- acide sorbique	<u>30</u>	"	"	"
	TOTAL	100	"	"	"

L'apport calorifique (par gramme par exemple) est le même dans les deux cas et correspond à 70 parties en poids du
 35 mélange dicyandiamide plus nitrate d'ammonium dans les mêmes proportions 40/60. La chaleur spécifique de la masse est du même ordre également. Seule, la quantité d'acide sorbique est différente, trois fois plus forte dans le mélange "classique"; théoriquement, pour avoir la même quantité d'acide sorbique dans les
 40 fumées (10 g) et par suite le même effet antifongique, il faudrait

donc n'utiliser que 34 g de ce mélange pour toujours la même salle de 100 m³.

A cette dose, on trouve les résultats suivants :

	<u>TEMPS</u>	<u>ACIDE SORBIQUE DANS 100 m³</u>
5	après 1 heure	2,8 à 3,36 g
	après 6 heures	2,91 à 3,25 g
	après 12 heures	2,25 à 2,58 g

La diffusion est bonne et l'antifongique se maintient bien dans l'atmosphère mais le rendement en acide sorbique pur est seulement d'environ 30 à 25%. De plus, effectivement l'analyse permet de retrouver à côté de l'acide sorbique divers isomères de l'acide dihydro-dihydroxysorbique, de l'acide dihydroxysorbique, et les lactones correspondants, de l'acide tartrique, de l'acide fumarique et de l'anhydride maléique, du buténal, de l'acide oxalique, de l'acétaldéhyde et des polymères du type acrylique. Les fumées émises sont d'ailleurs désagréables à respirer et présentent une action sternutatoire et lacrymogène qui n'existait pas dans le cas des fumées préparées selon l'invention.

La température des fumées a été mesurée à l'émission, c'est-à-dire au contact de la face supérieure du bloc de mélange fumigène en expérience. Dans le procédé classique, la température s'élève rapidement jusqu'à environ 235°C, dans les conditions les plus douces, alors que dans le procédé suivant l'invention elle ne dépasse pas 115 à 120°C; cela confirme et explique les résultats précédents puisqu'on sait que l'acide sorbique fond vers 135° mais se sublime déjà à une température inférieure à 110° et qu'il bout à 228° en se décomposant.

On voit immédiatement l'avantage du procédé selon l'invention, entre autres :

- 1) Fongicide dispersé à l'état pur, sans introduire de produits étrangers pouvant être nuisibles ou dangereux.
- 2) Fongicide utilisé en totalité, ce qui permet de ne dépenser que la quantité nécessaire ou autorisée pour le problème posé.

EXEMPLE II

Des expériences analogues ont été réalisées à partir du mélange suivant :

	- Dicyandiamide	32 parties en poids
	- nitrate d'ammonium	48 " " "
	- silice colloïdale (aérosil)	15 " " "
	- "Delvocid K 5"	5 " " "
	Total	100

(Le "Delvocid K 5" étant une dispersion commerciale de l'antibiotique antifongique Pimaricine).

On aboutit aux mêmes conclusions que dans l'exemple I. L'addition de silice colloïdale au mélange permet de limiter la chaleur absorbée par l'antifongique au cours de sa diffusion dans l'atmosphère et de le conserver sans altération dans les fumées.

- 5 En l'absence de l'addition de cet écran thermique, c'est-à-dire en utilisant une formule classique, la pimarinine est détruite à 85-90% et son action antifongique ne se manifeste pratiquement plus.

EXEMPLE III

- 10 L'étude comparée, suivant une méthodologie semblable à celle qui a été employée pour les exemples I et II, de la formule selon l'invention :

	- dicyandiamide	34
	- nitrate d'ammonium	51
15	- Kaolin Codex	10
	- parhydroxyphénylsalicylamide	5

- et de la formule "classique" utilisant le même mélange thermogène et le même apport calorifique mais en l'absence de l'écran thermique dû au kaolin Codex a conduit aux mêmes conclusions. La formule classique fournit dans les fumées surtout de l'acide salicylique, du phénol, de la quinone-imine et ses polymères; des dérivés hétérocycliques, dérivés de la phénanthridine, etc... et à peine 15 à 20% de l'hydroxyphénylsalicylamide mis en jeu dans le produit initial. Par contre, la formule selon l'invention permet
- 20 de retrouver intégralement l'antifongique dans les fumées émises.
- 25

EXEMPLE IV

Des résultats semblables sont obtenus à partir de la formule suivante :

	- dicyandiamide	28
30	- nitrate d'ammonium	42
	- magnésie hydratée	20
	- thiabendazole	10

EXEMPLE V

- 35 Le même principe a été appliqué à la dispersion de diphényle sous forme de fumées avec les mêmes conclusions.

D'une façon générale, pour établir à priori une formule de préparation selon l'invention, on se basera sur le calcul suivant :

- 40 Soit :
- Q la chaleur dégagée par la réaction correspondant à 1 g du mélange thermogène

5 \underline{m}_1 - la quantité en grammes de la matière choisie comme écran thermique, dans 100 g du produit final, et soit \underline{a}_1 sa chaleur spécifique moyenne entre la température ambiante T_0 et T_1 la température à ne pas dépasser dans l'émission de fumées.

\underline{m}_2 - la quantité en grammes de l'antifongique dans 100 g du produit final, soit \underline{a}_2 sa chaleur spécifique moyenne entre T_0 et T_1 , soit \underline{s}_2 sa chaleur de sublimation ou de volatilisation spécifique à la température T_1 .

10 \underline{m}_2 sera déterminé par la concentration de l'antifongique que l'on veut réaliser dans l'atmosphère considérée; \underline{a}_2 et \underline{s}_2 sont connus ou déterminés par des expériences préalables sur le produit pur.

15 De même, Q et \underline{a}_1 sont connus ou peuvent, le cas échéant, être déterminés classiquement sur les produits correspondants.

T_1 est choisi à priori d'après la nature et les propriétés chimiques de l'antifongique.

On calculera \underline{m}_1 d'après la relation :

$$Q[100 - (\underline{m}_1 + \underline{m}_2)] \leq (\underline{m}_1 \underline{a}_1 + \underline{m}_2 \underline{a}_2) \cdot (T_1 - T_0) + \underline{m}_2 \underline{s}_2$$

20 La formule ainsi établie sera expérimentée. Si l'antifongique est diffusé sans pertes ni altérations, la valeur choisie à priori pour T_1 était correcte mais peut encore être abaissée, le cas échéant. Si l'on observe des pertes ou altérations, il faut prendre une valeur plus basse pour T_1 et recommencer calculs
25 et expériences de contrôle.

Dans tous les cas, plusieurs solutions sont en effet possibles et exploitables pour un antifongique ou un mélange d'antifongiques donnés. Cependant, des règles générales et des préférences peuvent être données.

30 I - ANTIFONGIQUES ET BACTERICIDES

Le procédé s'applique à tout antifongique et/ou bactéricide mais plus particulièrement à l'emploi, dans des formules analogues à celles citées en exemples, des antifongiques et/ou bactéricides autorisés par les législations pour être mis au
35 contact ou en présence des denrées alimentaires, plus spécialement des produits laitiers comme les fromages, des produits de la salaisonnerie, de la charcuterie ou de la boucherie, des fruits et légumes. L'invention comprend également l'application du procédé à la désinfection des atmosphères de locaux collectifs,
40 hôpitaux, cliniques, cinémas, écoles, locaux de réunion, usines

ou bureaux par les antifongiques connus.

De préférence, on utilise selon l'invention l'acide sorbique et ses sels et/ou esters, la pimarinine ("Delvocid"), le parahydroxy-phénylsalicylamide, le thiabendazole, le diphényle, 5 l'hydroxy-8-quinoléine et ses sels, les phénols chlorés ou non, les crésols chlorés ou non, le thymol chloré ou non, l'hexyl-résorcine, pris séparément ou en association.

La proportion de l'agent antiseptique dans la formule finale est arbitraire ainsi qu'il a été dit et peut être fixée 10 entre 0,5 et 20%, de préférence entre 5 et 10%.

II - ECRANS THERMIQUES

La nature de l'écran thermique doit seulement satisfaire aux conditions suivantes :

- être stable thermiquement;
- 15 - être chimiquement compatible avec les agents antifongiques et/ou bactéricides employés, à la température maximum de diffusion (c'est-à-dire ne pas réagir);
- être chimiquement compatible avec les produits thermogènes utilisés à la température maximum réalisée au cours de 20 l'émission de fumées.

En outre, s'il s'agit d'utiliser le procédé dans des conditions prévues par la loi (présence de personnel, présence de denrées alimentaires, etc...), l'écran thermique doit être 25 choisi parmi les substances non toxiques ou éventuellement admissibles comme diluants des conservateurs et/ou des additifs alimentaires.

Compte tenu de ces impératifs, il y a lieu, de préférence, d'adopter les produits suivants, pris seuls ou associés :

- 30 - Magnésie hydratée ou non
- Carbonate de magnésie
- Dolomie
- Carbonate de calcium
- Sulfate de calcium
- Silice colloïdale
- 35 - Kaolin
- Talc
- Chlorure de sodium, sulfate de sodium,
- Stéarate et/ou palmitate de calcium
- Stéarate et/ou palmitate d'aluminium

La proportion des composants jouant le rôle d'écran thermique est calculable d'après la formule donnée précédemment. Cependant, on adoptera de préférence les formules dans lesquelles cette proportion est de 0,5 à environ 20% et plus spécialement

5 d'environ 2,5 à environ 10%.

III - MELANGES THERMOGENES

Tout mélange thermogène est à priori compatible avec l'invention. Toutefois il est évident que l'utilisateur a avantage à utiliser, toutes autres conditions semblables, celui qui

10 aura les effets les moins agressifs sur le produit à diffuser. A ce titre, parmi les procédés connus, bien que cet exemple ne soit donné qu'à titre indicatif et non limitatif, il y a lieu de préférer les mélanges "entraîneurs", tels que ceux décrits dans le brevet n° 1.020.388 précité, aux mélanges dits "comburants" ou

15 "déflagrants" tels ceux à base de chlorates, nitrates ou nitrites minéraux.

- REVENDEICATIONS -

1.- Procédé permettant la diffusion intégrale dans l'atmosphère d'antifongiques et/ou bactéricides, pris seuls ou associés, à l'état pur, c'est-à-dire sans altérations ou dégradations thermiques ou chimiques, caractérisé par le fait qu'on réalise cette diffusion en mélangeant le ou les antifongiques et/ou bactéricides avec un mélange thermogène associé à un ou plusieurs composants jouant le rôle d'écran thermique.

2.- A titre de produits industriels nouveaux, préparations fumigènes permettant la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 1.

3.- Produits selon la revendication 2, caractérisés par le fait qu'ils répondent à la relation

$$Q[100 - (m_1 + m_2)] \leq (m_1 a_1 + m_2 a_2) \cdot (T_1 - T_0) + m_2 s_2$$

dans laquelle les notations désignent :

Q - la chaleur dégagée par la réaction correspondant à 1 g du mélange thermogène,

m_1 - la quantité en grammes de la matière choisie comme écran thermique, dans 100 g du produit final, et soit a_1 sa chaleur spécifique moyenne entre la température ambiante T_0 et T_1 la température à ne pas dépasser dans l'émission de fumées,

m_2 - la quantité en grammes de l'antifongique dans 100 g du produit final, soit a_2 sa chaleur spécifique moyenne entre T_0 et T_1 , soit s_2 sa chaleur de sublimation ou de volatilisation spécifique à la température T_1 .

4.- Produits selon la revendication 2 ou 3, caractérisés par le fait qu'ils renferment de 0,5 à 20% des antifongiques et/ou bactéricides suivants, pris ensemble ou séparément :

Acide sorbique, pimaricine, parahydroxyphénylsalicylamide, thiabendazole, diphényle, hydroxy-8-quinoléine, phénols chlorés ou non, crésols chlorés ou non, thymol chloré ou non, hexyl-résorcine.

5.- Produits selon la revendication 4, caractérisés par le fait que la proportion considérée est de 5 à 10%.

6.- Produits selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisés par le fait qu'ils renferment de 0,5 à 20% d'une substance ou d'un mélange de substances jouant le rôle d'écran thermique.

7.- Produits selon la revendication 6, caractérisés par le fait que la proportion considérée est de 2,5 à 10%.

8.- Produits selon la revendication 6 ou 7, caractérisés par le fait que l'écran thermique est constitué par de la
5 magnésie hydratée ou non.

9.- Produits selon la revendication 6 ou 7, caractérisés par le fait que l'écran thermique est constitué par du carbonate de magnésie.

10 10.- Produits selon la revendication 6 ou 7, caractérisés par le fait que l'écran thermique est constitué par de la dolomie.

11.- Produits selon la revendication 6 ou 7, caractérisés par le fait que l'écran thermique est constitué par du carbonate de calcium.

15 12.- Produits selon la revendication 6 ou 7, caractérisés par le fait que l'écran thermique est constitué par du sulfate de calcium.

20 13.- Produits selon la revendication 6 ou 7, caractérisés par le fait que l'écran thermique est constitué par de la silice colloïdale.

14.- Produits selon la revendication 6 ou 7, caractérisés par le fait que l'écran thermique est constitué par du kaolin.

15.- Produits selon la revendication 6 ou 7, caractérisés par le fait que l'écran thermique est constitué par du talc.

25 16.- Produits selon la revendication 6 ou 7, caractérisés par le fait que l'écran thermique est constitué par du chlorure de sodium.

30 17.- Produits selon la revendication 6 ou 7, caractérisés par le fait que l'écran thermique est constitué par du sulfate de sodium.

18.- Produits selon la revendication 6 ou 7, caractérisés par le fait que l'écran thermique est constitué par du stéarate de calcium.

35 19.- Produits selon la revendication 6 ou 7, caractérisés par le fait que l'écran thermique est constitué par du stéarate d'aluminium.

20.- Produits selon la revendication 6 ou 7, caractérisés par le fait que l'écran thermique est constitué par du palmate de calcium.

40 21.- Produits selon la revendication 6 ou 7, caractérisés

sés par le fait que l'écran thermique est constitué par du
palmitate d'aluminium.